Studien

aus der

Naphtalinreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt einer

Hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

THEOPHIL KNAPP

Spitalapotheker

in Basel.

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser

1898.

Studien

aus der

Naphtalinreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt einer

Hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

THEOPHIL KNAPP

Spitalapotheker

in Basel.

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser

1898.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0166

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Bernoullianums begonnen und im organischen Laboratorium des Herrn Prof. R. Nietzki beendet.

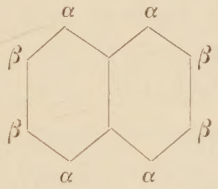
Es möge mir an dieser Stelle gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Nietzki für die bewährten Ratschläge und die wissenschaftliche Förderung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Ebenso fühle ich mich meinen geschätzten Lehrern an der Universität Lausanne und Basel, insbesondere Herrn Prof. Piccard, für das freundliche Interesse an meinen Arbeiten zu lebhaftem Dank verpflichtet.

Einleitung.

Nach der jetzt allgemein giltigen Strukturformel des Naphtalins sind zwei Möglichkeiten für den Eintritt einer Hydroxylgruppe in den Kern vorhanden.

Theoretisch sind je 4 von den 8 Wasserstoffatomen gleichwertig; es können sich somit durch Ersatz eines derselben zwei Gruppen von Derivaten bilden, welche man als α und β unterscheidet.



Schon Faraday [1]), welcher das von Garden entdeckte Naphtalin näher untersuchte und analysierte, beobachtete im Jahr 1827 bei der Einwirkung von Schwefelsäure die Entstehung von zwei isomeren Naphtalinmonosulfosäuren.

Die Erklärung dieser auffallenden Thatsache war aber erst möglich als Kékulé im Jahre 1866 [2]) seine Hypothese über das Benzol entwickelte und M. Erlenmeyer [3]) hierauf das Naphtalin als ein Kondensationsprodukt zweier Benzolkerne mit zwei gemeinsamen Kohlenstoffatomen erkannte.

---

[1]) A. Ch. et Ph. 34,164, vide Reverdin et Nölting: sur la Constitution de la Naphtaline et de ses dérivés 1888, pag. 8.

[2]) A. 137. 129.

[3]) A. 137. 346.

Jetzt erst konnte man sich Rechenschaft darüber geben, dass zwei verschiedene Körper entstehen müssen, je nachdem ein Wasserstoff in o- oder m- Stellung zu einem gemeinsamen Kohlenstoffatom ersetzt wird.

Durch genaue Kenntniss der Benzol o- Dicarbonsäure oder Phtalsäure und ihrer Substitutionsprodukte ist es auch beim Naphtalin möglich geworden, zu bestimmen, wohin ein Substituent tritt.

α Nitronaphtalin[1]) wird durch Wegoxydation eines Benzolkernes in 1 : 2 : 3 Nitrophtalsäure übergeführt, folglich muss auch die Nitrogruppe im Naphtalin einem der gemeinsamen Kohlenstoffatome benachbart gewesen sein. α Naphtol kann durch Erhitzen mit Ammoniak in α Naphtylamin, und dieses durch die Diazoreaktion in α Nitronaphtalin verwandelt werden.

Damit ist auch bewiesen, dass die Hydroxylgruppe und die Nitrogruppe an gleicher Stelle im Naphtalinkern stehen. Die Konstitution des α Naphtols geht auch aus seiner Synthese mittelst der Phenylisocrotonsäure :

$$C_6 H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$$

hervor.

Disubstitutionsprodukte vermögen bei gleichen Substituenten bereits in 10 Isomeren aufzutreten, deren gegenseitige Stellung man in einfacher Weise durch Zahlen bezeichnet.

Der Ort der beiden Substituenten lässt sich häufig ebenfalls durch das Oxydationsverfahren bestimmen, indem man zunächst feststellen kann ob beide Kerne oder nur einer derselben besetzt ist.

Die Oxynaphtaline haben eine grosse Bedeutung in der Farbstoffchemie erlangt. α und β Naphtol kondensieren sich wohl mit allen Diazokörpern zu Farbstoffen, und es wird auch das β Naphtol geradezu als Reagens auf eine diazotierbare Amidogruppe gebraucht.

Es gilt hiebei als Regel, dass eine Azogruppe in einem α Naphtol in p- Stellung eintritt und erst wenn diese besetzt

[1]) B. B. 12. 688.

ist in o- Stellung zum Hydroxyl. Bei einem β Naphtol dagegen, wo keine p- Stelle vorhanden ist, geht die Azogruppe nur in o- Stellung zum vorhandenen Hydroxyl. α Naphtol ist somit im Stand zwei Azogruppen aufzunehmen und Disazokörper zu liefern.

Technische Verwendung finden die Naphtole fast ausschliesslich in Form ihrer Sulfosäuren. Es liefert aber das α Naphtol wenig brauchbare Farbstoffe, weil α : p- Farbstoffe nicht resistent gegen Alkalien sind. Ist aber die p- Stelle besetzt, wie es bei der α Naphtolsulfosäure 1 : 4 von Nevile und Winther der Fall ist, so entstehen beständige Farbstoffe. Vom β Naphtol [1]) sind es besonders die Schæffer'sche Säure 2 : 6, die Croceïnsäure 2 : 8, und die beiden Disulfosäuren R 2 : 3 : 6 und G 2 : 6 : 8, welche praktische Verwendung finden.

Durch Behandlung mit Ammoniak unter Druck wird die Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe ersetzt, und zwar besonders leicht in β Stellung. Es gehen also die Naphtole in die entsprechenden Naphtylaminsulfosäuren über. Diese letzteren besitzen wieder als Grundsubstanzen für eine neue Reihe von Farbstoffen grosse Bedeutung.

Die Technik ist der wissenschaftlichen Forschung weit vorausgeeilt. Ein grosser Teil dieser Körper ist entweder gar nicht oder nur unvollständig untersucht. Zweck dieser Arbeit war, auf das Verhalten zweier wichtiger Substanzen, der Schæffer'schen Säure 2 : 6, und des Dioxynaphtalins 2 : 7 einzugehen und einige ihrer Derivate kennen zu lernen.

Das Ausgangsmaterial.

Bei der Behandlung von Naphtalin und seiner Derivate mit conc. Schwefelsäure tritt sehr leicht eine oder mehrere Sulfogruppen in den Kern ein. Die relative Stellung der neuen Gruppe hängt in hohem Maasse von der Menge und Concentration der Säure und von der angewandten Temperatur ab.

[1]) vide Nietzki: Chemie der org. Farbstoffe.

Durch Erwärmen von β Naphtol mit conc. Schwefelsäure bei 100° entsteht die Schæffer'sche Säure 2 : 6 [1]), welche in Form ihres Natriumsalzes beim Übersättigen mit Soda ausfällt.

Das Dioxynaphtalin 2 : 7 erhält man durch Verschmelzen der entsprechenden Naphtalindisulfosäure mit Aetzkali [2]), oder auch aus Naphtylaminsulfosäure 2 : 7 mittelst der Diazoreaktion.

Vorliegende Arbeit erschien im Auszug in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft Jahrgang XXX, Heft 2 und 9.

---

[1]) Schæffer A 152. 298.

[2]) Ebert & Merz BB. 9. 609.
Weber BB 10. 1233.

I.

Über einige Derivate des Dioxynaphtalins

2 : 7

Dioxynaphtalin.

Das von Ebert und Merz[1]) entdeckte Dioxynaphtalin von der Stellung 2 : 7 wird durch Einwirkung von salpetriger Säure in eine schwer lösliche Nitrosoverbindung verwandelt, welche, wie alle Orthochinonoxime, die Eigenschaften eines Beizenfarbstoffes besitzt.[2])

A. Clausius[3]) untersuchte das Dioxynaphtalin näher, fand seinen Schmelzpunkt bei 190° und wies nach, dass nur eine und nicht, wie man im Hinblick auf die völlig symetrische Constitution des Körpers erwarten könnte, zwei Nitrosogruppen in die Molekel eintreten.

Das Dioxynaphtalin dient auch als Ausgangsmaterial für verschiedene andere Farbstoffe,[4]) z. B. des Muscarins (Dioxynaphtalin und Nitrosodimethylanilin).

Um den Nitrosokörper in grösserer Menge und in reinem Zustand zu gewinnen wird am besten folgendermassen verfahren:

---

[1]) B. B. 9. 609.

[2]) Der Körper wird von den Farbwerken Mühlheim unter dem Namen „Dioxin“ als Farbmaterial in den Handel gebracht. Siehe R. Nietzki Farbstoffe pag. 99.

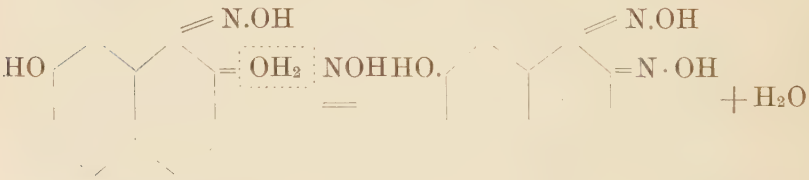
[3]) B. B. 23. 517.

[4]) B. B. 28. R. 953.

Es werden 80,0 gr. reines Dioxynaphtalin rasch mit 170 ccm. Kalilauge (33%) in kaltem Wasser gelöst, mit 36,0 gr. Nitrit versetzt und langsam in eiskalte, verdünnte Salzsäure (350 ccm. in 4 Liter Wasser) gegossen. Das Nitrosodioxynaphtalin scheidet sich sofort in reinem Zustande als rotbrauner Niederschlag ab. Man wäscht denselben mehrmals durch Decantieren aus, koliert ab und trocknet auf Porzellantellern, bis eine ca. 20% Paste entstanden ist.

β Naphtoldioxim.

Wie es sich gezeigt hat, lässt sich das Monoxim durch kochen mit Hydroxylamin leicht in das Dioxim verwandeln. Die Reaktion verläuft dabei folgendermassen:



Zu diesem Zweck versetzt man 400 ccm. Alkohol mit 25,0 gr. salzsaurem Hydroxylamin, einigen Tropfen Salzsäure, und fügt soviel pastenförmiges Nitrosodioxynaphtalin hinzu als 40,0 gr. trockener Substanz entspricht. Man kocht 2—3 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad, bis vollständige Lösung stattgefunden hat. Die rotbraune Farbe geht dabei nach und nach in hellbraun über. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit in Eiswasser gegossen. Das Einwirkungsprodukt fällt dann sofort als hellbrauner, flockiger Niederschlag aus.

Man reinigt denselben am besten durck Umkrystallisieren aus sehr verdünnter Essigsäure (das Monoxim ist darin unlöslich) unter Zusatz von Tierkohle.

Das Dioxim stellt nach dem Trocknen ein hellorangefarbiges Pulver dar, welches aus feinen, garbenförmigen, oder zu stachligen Aggregaten verwachsenen Nädelchen besteht. Schmelzpunkt 195°.

Es löst sich leicht in Alkohol, Äther, Essigäther und Eisessig, schwierig nur in heissem Chloroform, Benzol, Toluol und Wasser, und ist in Ligroïn ganz unlöslich.

Alkalien lösen den Körper leicht mit brauner Farbe, conc. Schwefelsäure dagegen verbrennt denselben vollständig unter Schwarzfärbung.

Analysen:

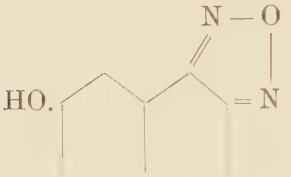
Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}\ H_5\ (NOH)_2\ OH = 204.$	I.	II.
C· = 58,82 %	59,17	—
H· = 3,92 %	4,57	—
N· = 13,72 %	—	14,07
O· = 23,53 %	—	—

Es ergab:

I. 0,2514 gr. Substanz 0,5456 gr. Kohlensäure und 0,1036 gr. Wasser.

II. 0,2743 gr. Substanz, 33,8 ccm. Stickstoff bei 22° und 747 mm. Druck.

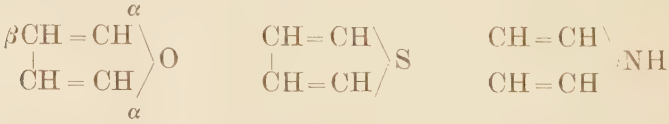
β Naphtolfurazan.



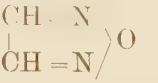
Das β Naphtoldioxim zeigt grosse Neigung sich nach Art der Orthodioxime in ein inneres Anhydrid (Furazan) zu verwandeln. In der Naphtalinreihe wurde diese Anhydridbildung zuerst von H. Goldschmidt[1]) beim β Naphtochinondioxim beobachtet. Für Konstitutionsbestimmungen ist diese Reaktion von grossem Wert.

Unter Furazanen versteht man im allgemeinen Derivate des Furfurans, in welchem 2 α Methingruppen durch Stickstoff ersetzt sind. Dieselben gehören zu den polyheteroatomigen, fünfgliedrigen Ringen, welche man unter dem Namen der Azole zusammenfasst. Man kann sich dieselben leicht vom Furfuran, Thiophen und Pyrrol abgeleitet denken. Je nachdem ein, zwei oder drei Methingruppen durch Stickstoff substituiert sind, gelangt man zu den Mono-di-tri-azolen.

Der Zusammenhang ist am besten bei den Formeln ersichtlich.



β Furfuran | Thiophen | Pyrrol



Furazan oder Furodiazol.

Aus den O-Dioximen entstehen die Furazane leicht durch Wasser entziehende Mittel.

[1]) B 17, 215 und 801.

Zu diesem Zweck trägt man das β Naphtoldioxim in conc. Kalilauge (1 : 1) ein und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbad. Die braunrote Lösung erstarrt nach kurzer Zeit zum Kalisalz des Anhydrids. Durch Auflösen in heissem Wasser und Versetzen mit Salzsäure erhält man das freie Furazan in meist noch braun gefärbten Nädelchen. Zur Reinigung werden dieselben in heissem Alkohol gelöst, mit heissem Wasser bis zur Trübung versetzt, einige Augenblicke mit Tierkohle gekocht und rasch filtriert.

Beim Erkalten erhält man lange farblose Nadeln, welche in Alkohol, Äther, Essigäther leicht löslich, sehr schwer in Wasser und Benzol und ganz unlöslich in Ligroïn sind und einen Schmelzpunkt von 213—214° zeigen.

Analysen:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}\ H_5 \cdot OH \cdot N_2O = 186$	I.
$N = 15{,}05\,\%$	$15{,}16\,\%$

Es ergab:

0,2494 gr. Substanz 32,4 ccm. Stickstoff bei 13° und 740 mm. Druck.

Acetyl β Naphtolfurazan.

Das Acetylprodukt des Furazans lässt sich leicht aus dem Dioxim darstellen. Hiezu werden von letzterem 10,0 gr. mit 5,0 gr. wasserfreiem Natriumacetat fein zerrieben und in 40,0 gr. Essigsäureanhydrid eingetragen. Beim Umschwenken findet Lösung unter starker Erwärmung statt. Man kocht noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, giesst in Wasser

und verseift durch Erwärmen das überschüssige Anhydrid. Das meist noch unreine Acetylprodukt wird abgepresst, mit kalter sehr verdünnter Sodalösung behandelt, um unverändertes Dioxim zu entfernen, dann in heissem Eisessig oder Alkohol gelöst und mit kaltem Wasser versetzt. Die ganze Flüssigkeit erstarrt sofort zu einer weissen, voluminösen Krystallmasse.

Man krystallisiert dieselbe mehrmals aus verdünnter Essigsäure (30 %) unter Zusatz von Tierkohle, und zuletzt aus heissem Ligroïn oder Tetrachlorkohlenstoff.

Das Acetyl β Naphtolfurazan stellt feine, seidenglänzende, stark verfilzte, lange Nadeln dar, vom Schmelzpunkt 137°. Es ist leicht löslich in Äther, Essigäther, Eisessig, Chloroform, Benzol, heissem Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff, schwierig nur in kochendem Ligroïn, unlöslich in Wasser. Beim Kochen mit Alkali findet leicht Verseifung statt unter Bildung des freien β Naphtolfurazans.

Analysen:

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10} H_5 (C_2 H_3 O_2) N_2O = 228$	I.	II.
C = 63,16 %	62,92	— %
H = 3,51 %	4,10	— %
N = 12,28 %	—	12,63 %
O = 21,05 %	—	— %

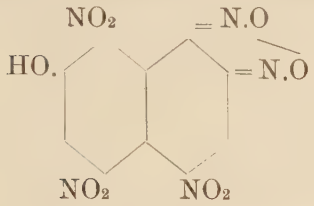
Es ergab:

I. 0,2485 gr. Substanz 0,5734 Kohlensäure und 0,0918 gr. Wasser.

II. 0,2205 gr. Substanz 24,0 ccm. Stickstoff bei 15° und 742 mm. Druck.

Nitroprodukte.

Dinitrosotrinitro β Naphtol.



Von grossem Interesse ist die Einwirkung von Salpetersäure auf das β Naphtoldioxim.

Bei Anwendung von Salpetersäure verschiedener Konzentration unter verschiedenen Bedingungen konnte Anfangs nur immer ein und dasselbe Reaktionsprodukt erhalten werden.

Zur Darstellung desselben erwies es sich vorteilhaft, 20,0 gr. Dioxim in 100 ccm. Eisessig heiss zu lösen und zu der etwas erkalteten Flüssigkeit langsam 100 ccm. reine Salpetersäure (1,3) zuzugeben. Hat die Reaktion etwas nachgelassen, so erwärmt man noch auf dem Wasserbad, bis die Entwicklung roter Dämpfe aufhört und giesst die klare Lösung in das doppelte Volumen Eiswasser. Der Nitrokörper fällt sofort in hellgelben Flocken aus. Man löst den Niederschlag in heissem Wasser und übersättigt, ohne grossen Überschuss anzuwenden, mit Kalicarbonat. Das schwerlösliche Kalisalz beginnt sofort als dunkelorangefarbiger Niederschlag auszufallen.

Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhält man diamantglänzende, rote Krystalle, welche unter dem Mikroskop dünne, quadratische Platten darstellen.

Das Kalisalz ist in reinem Wasser sehr schwer löslich, es färbt Wolle und Seide mit einem etwas gelbstichigen Orange. Beim Kochen mit überschüssigem Alkali geht das Kalisalz rasch in Lösung, die Flüssigkeit färbt sich viel dunkler und beim Erkalten findet keine Ausscheidung mehr statt. Dagegen fällt beim Übersättigen mit Säure ein brauner flockiger Niederschlag aus. Es reagiert wahrscheinlich das Alkali auf eine der vorhandenen Nitrogruppen.

Das Kalisalz beginnt sich bei 260° zu schwärzen und explodiert gegen 290° mit solcher Heftigkeit, dass bei der

Bestimmung des Explosionspunktes in der Capillarröhre das als Bad dienende Becherglas zertrümmert wurde.

Die Elementaranalyse ergab die etwas überraschende Thatsache, dass sich nicht ein neues Dinitro β Naphtol, wie man zuerst glaubte, gebildet hatte, sondern, dass nicht weniger als 5 Stickstoffatome in der Molekel vorhanden waren.

Merkwürdiger Weise waren bei der Behandlung mit Salpetersäure die Oximgruppen nicht zu Nitrogruppen, sondern nur zu Nitrosogruppen oxydiert worden, während gleichzeitig drei Nitrogruppen in den Kern eintraten.

Es wurde deshalb der Versuch gemacht, durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure zu einem Pentanitronaphtol zu gelangen, jedoch ohne Erfolg. Eine weitere Einwirkung fand nicht mehr statt.

Es handelte sich noch darum, zu beweisen, dass die beiden Oximgruppen wirklich zu Nitrosogruppen oxydiert waren, denn die Analyse konnte nicht genügende Auskunft geben.

Analysen:

Berechnet für:			Gefunden:		
$C_{10}H_2(NO_2)_3(NO)_2OK = 375$. (Nitrosoformel.)			I.	II.	III.
$C_{10}H_2(NO_2)_3(NOH)_2OK = 377$. (Oximformel.)					
Nitrosoformel:		*Oximformel*:			
C.	32,00 %	31,83 %	31,53	31,75	—
H.	0,53 %	1,06 %	1,10	1,36	—
N.	18,67 %	18,57 %	—	—	18,82
O.	38,40 %	38,20 %	—	—	—
K.	10,40 %	10,35 %	—	—	—

Es ergab:

I. 0,2724 gr. Subst., 0,3150 gr. Kohlens., 0,0270 gr. W.
II. 0,2953 gr. Subst., 0,3438 gr. Kohlens., 0,0363 gr. W.
III. 0,3065 gr. Substanz, 51,4 ccm. Stickstoff bei 26° und 744 mm. Druck.

Freie Säure.

Das freie Dinitrosotrinitro β Naphtol wird am bequemsten rein aus dem entsprechenden Kalisalz erhalten. Zu diesem Zweck löst man letzteres in der zehnfachen Menge rauchender Salpetersäure und versetzt langsam mit Wasser. Der Nitrokörper fällt sofort in hellorangefarbigen, glänzenden, rhombischen Krystallen aus.

Dieselben sind leicht löslich in Alkohol und Essigäther, ziemlich leicht in Chloroform, schwierig nur in heissem Benzol und Toluol. Sie schmelzen bei 208° und verpuffen lebhaft bei höherer Temperatur.

Analysen.

Berechnet für:

$C_{10}\ H_2\ (NO_2)_3\ (NO)_2\ OH = 337.$

(Nitrosoformel.)

Berechnet für: Gefunden:

$C_{10}\ H_2\ (NO_2)_3\ (NOH)_2\ OH = 339.$

(Oximformel)

	Nitrosoformel:	Oximformel:	I.	II.	III.	IV.	
C. =	35,61 %	35,39 %	35,72	35,81	—	—	%
H. =	0,89 %	1,47 %	1,74	1,49	—	—	%
N. =	20,77 %	20,65 %	—	—	21,17	21,14	%
O. =	42,72 %	42,48 %	—	—	—	—	%

Es ergab:

I. 0,2488 gr. Substanz 0,3259 gr. Kohlensäure und 0,039 gr. Wasser.

II. 0,2572 gr. Substanz 0,3378 gr. Kohlensäure und 0,0344 gr. Wasser.

III. 0,2481 gr. Substanz 44,8 ccm. Stickstoff bei 11° und 738 mm. Druck.

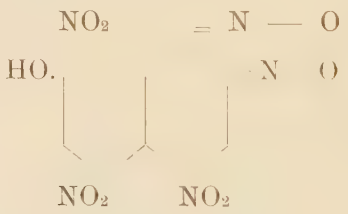
IV. 0,2688 gr. Substanz 48,4 ccm. Stickstoff bei 9° und 734 mm. Druck.

Obwohl die gefundenen Zahlen denjenigen für die wasserstoffreichere Formel (Oximformel) näher kommen, sprechen doch wichtige Thatsachen für die wasserstoffärmere. Einmal ist es

sehr schwierig, bei der Verbrennung der Substanz die Bildung roter Dämpfe zu vermeiden, so dass hier ein Wasserstoffplus wahrscheinlicher wird, als eine fast genau theoretische Zahl. (Das Wasser im Chlorcalciumrohr reagiert immer stark sauer.) Andererseits ist es unwahrscheinlich, dass die Oximgruppen dem oxydierenden Einfluss der Salpetersäure gänzlich widerstehen sollten Würden übrigens die Oximgruppen vorhanden sein, so müsste durch Wasserabspaltung das aus dem Furazan durch Nitrieren dargestellte Trinitrofurazan erhalten werden können. Ein Versuch ergab, dass dies nicht der Fall ist.

Der Körper gehört somit in die Klasse jener eigentümlichen Dinitrosokörper, welche durch Oxydation der o-Dioxime entstehen. Dieses Verhalten scheint die schon von Illinski[1]) und später von Nietzki und Guitermann[2]) ausgesprochene Ansicht zu bekräftigen, wonach o-Dinitrosokörper einen geschlossenen Sechsring bilden, und somit viel resistenter gegen Oxydation sind, als wenn sie nur aus zwei offenen Ketten bestehen würden.

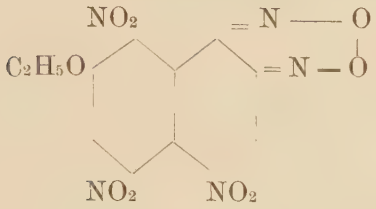
Wir haben es also mit einem Trinitroprodukt eines Dinitroso β Naphtols von der Konstitution



zu thun, wobei jedoch die Stellung der drei Nitrogruppen zum Teil noch als unbestimmt angesehen werden muss.

1) B. B. 19 349.
2) B. B. 21. 428.

Trinitrodinitroso β Naphtolæthylæther.



Durch Kochen des Kalisalzes mit Silbernitrat erhält man das schwer lösliche Silbersalz, welches aus Wasser in dunkelroten, glänzenden Krystallen ausfällt. Man übergiesst dasselbe mit viel Alkohol und kocht einige Zeit am Rückflusskühler mit überschüssigem Jodæthyl. In kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von Jodsilber. Nach Filtration verjagt man den grössten Teil des Alkohols und erhält beim Erkalten den Äthylæther in hellorangefarbigen Krystallen, welche unter dem Mikroskop meist feine Nädelchen darstellen.

Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigæther. Aus Benzol krystallisiert die Substanz in hellgelben Nadeln, welche bei 100° wieder orange werden und wahrscheinlich Krystallbenzol enthalten. Der Äthylæther schmilzt bei 167° zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

Der Umstand, dass dieser Körper in Alkalien unlöslich ist und erst beim Erhitzen damit verseift wird, spricht deutlich für die Anwesenheit der Oximgruppen und für die Dinitrosoformel.

Analyse.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}\ H_2\ (NO_2)_3\ (NO)_2\ OC_2\ H_5 = 365$	I.
N. = 19,18 %	19,83 %

Es ergab:

0,1418 gr. Substanz 24,4 ccm. Stickstoff bei 10° und 723 mm. Druck.

Dinitrodinitroso β Naphtol.

$C_{10}\ H_3.\ (NO_2)_2.\ (NO)_2.\ OH.$

Lässt man die Einwirkung der Salpetersäure auf das Dioxim völlig in der Kälte verlaufen, so kann statt des Trinitrokörpers ein Dinitrodinitrosoderivat erhalten werden.

Zu dessen Darstellung verteilt man 20,0 gr. Dioxim in 80 ccm. Eisessig, kühlt auf 0° ab und fügt unter Vermeidung jeglicher Erwärmung 40 ccm. Salpetersäure hinzu. Es bildet sich sofort eine rotbraune Lösung. Nach zwei Tagen giesst man dieselbe in angesäuertes Wasser. Der Nitrokörper fällt sofort in gelbbraunen, harzigen Flocken aus, welche beim Umrühren meist zusammenballen. Man löst das Produkt in kochendem Wasser und übersättigt das Filtrat mit Kalicarbonat in grossem Überschuss. Nach 24 Stunden filtrirt man und erhält auf dem Filter einen dunkelroten Rückstand, in welchem makroskopisch glänzende, hellrote Krystalle sichtbar sind.

Dieselben erwiesen sich als die quadratischen Blättchen des durch Nitrieren in heissem Eisessig erhaltenen Trinitrodinitroso β Naphtols. Der grösste Teil des Filterinhaltes besteht aus roten, spitzen Nädelchen des Dinitrokörpers.

Um die beiden von einander zu trennen, übergiesst man den ganzen Filterinhalt mit 200 ccm. Wasser, erwärmt auf 90° und filtriert. Das schwer lösliche Kalisalz des Trinitroproduktes bleibt dabei zurück.

Das dunkelrote Filtrat versetzt man nun mit einer heissen conc. Kalicarbonatlösung. In kurzer Zeit fällt das Kalisalz des Dinitrodinitroso β Naphtols in hellroten, spitzen Nädelchen aus, welche beim Trocknen bedeutend nachdunkeln und 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Baryumsalz ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisiert in kleinen, roten Drusen. Beide Salze verpuffen beim Erhitzen heftig. Aus der heissen Lösung der Salze fällt Säure das freie Dinitrodinitroso β Naphtol in derben verästelten, gelben Nadeln, welche einen Schmelzpunkt von 196° zeigen.

Analysen.

Berechnet für $C_{10}\ H_3\ (NO_2)_2\ (NO)_2\ OK + H_2O = 348$.
Wasser gefunden = 4,9 %
berechnet für $1\,H_2O$ = 5,17 %.

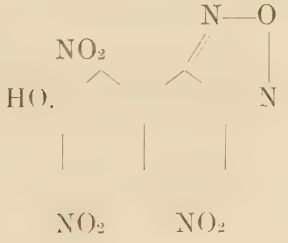
	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	= 34,48 %	34,66	—
H	= 1,44 %	1,62	—
N	= 16,09 %	—	16,28
O	= 36,78 %	—	—
K	= 11,20 %	—	—

Es ergab:

I. 0,2448 gr. Substanz 0,3112 gr. Kohlensäure und 0,0358 gr. Wasser.

II. 0,1407 gr. Substanz lieferten 19,6 ccm. Stickstoff bei 10° 733 mm. Druck.

Trinitro β Naphtolfurazan.



Das oben beschriebene Acetylprodukt des β Naphtolfurazans lässt sich duch Einwirkung von rauchender Salpetersäure glatt nitrieren.

Man trägt den Körper langsam in die fünffache Menge rauchender Salpetersäure ein, erwärmt auf dem Wasserbad auf ca. 80° und giesst auf Eis. Der Nitrokörper fällt sofort in orangefarbigen Flocken aus. Nach dem Trocknen reinigt

man die Substanz durch Umkrystallisieren aus Toluol. Dadurch erhält man lange, glänzende orangefarbige Nadeln, welche Toluolhaltig sind und bei 120° zu einem gelben Krystallpulver verwittern.

Der Nitrokörper ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Äther, Essigäther, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Ligroïn und Chloroform, und schwierig nur in Benzol und Toluol. Er löst sich ziemlich leicht in reinem Wasser und wird durch Säure vollständig ausgefällt. Er ist sehr bitter und färbt mit einem ziemlich gelben Orange. Der Staub reizt eingeatmet die Schleimhäute aufs heftigste. Die Acetylgruppe ist schon beim Nitrieren abgespalten worden. Die Alkalisalze sind leicht löslich, das Baryumsalz dagegen nur schwierig. Letzteres kristallisiert aus heissem Wasser in prachtvollen, goldgelben Blättchen. Aus einer sehr verdünnten heissen Lösung eines Salzes erhält man beim vorsichtigen Versetzen mit Säure das freie Trinitro β Naphtolfurazan in hellgelben glänzenden, rhombischen Krystallen, welche bei 232° schmelzen und höher erhitzt heftig verpuffen.

Die Stellung der Nitrogruppen im Kern muss bis jetzt noch zum Teil als eine willkürliche angesehen werden.

Analysen.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{10} H_2 (NO_2)_3 . N_2O . OH = 321$		I.	II.
C.	= 37,38 %	37,46	—
H.	= 0,93 %	1,40	—
N.	= 21,80 %	—	21,88
O.	39,38 %	—	-

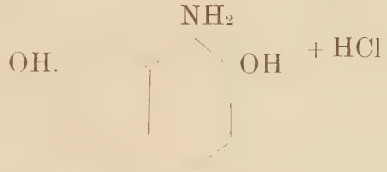
Es ergab:

I. 0,2766 gr. Substanz 0,3800 gr. Kohlensäure und 0,0358 gr. Wasser.

II. 0,2674 gr. Substanz lieferten 49,6 ccm. Stickstoff bei 10° und 740 mm. Druck.

Reduktionsprodukte.

Das Nitrosodioxynaphtalin lässt sich, wie schon R. Clausius[1]) nachgewiesen hat, durch vorsichtige Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Kälte zu dem entsprechenden Amidodioxynaphtalin reduzieren. Demselben kommt folgende Konstitution zu:



Triacetylamidodioxynaphtalin.

Das salzsaure Amidodioxynaphtalin wird mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen. Der Acetylkörper fällt sofort in weissen Flocken aus. Man löst denselben in heissem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle, fällt das Produkt mit Wasser aus und krystallisiert mehrmals aus heissem Essigäther um. Weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 183 °.

Dieselben sind unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroïn, leicht dagegen in heissem Alkohol; Essigäther löst in der Wärme ca. 6%, in der Kälte 0,7 %.

1) B. B. 23, 517.

Analysen.

Berechnet für:		Gefunden:		
C_{16} H_{15} NO_5 = 301		I.	II.	III.
C.	= 63,79 %	63,64	—	—
H.	= 4,98 %	5,47	—	—
N.	= 4,65 %	—	5,00	5,20
O.	= 26,57 %	—	—	—

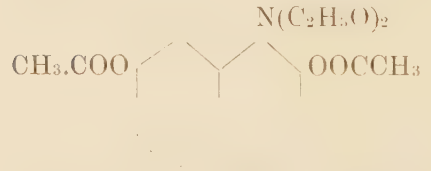
Es ergab:

I. 0,2583 gr. Substanz 0,6028 Kohlensäure und 0,1273 gr. Wasser

II. 0,4034 gr. Substanz 18 ccm. Stickstoff bei 25 ° und 741 mm. Druck.

III. 0,5684 gr. Substanz 26,3 ccm. Stickstoff bei 26 ° und 746 mm. Druck.

Tetracetylamidodioxynaphtalin.



Das Amidodioxynaphtalin zeigt die seltene Eigenschaft, dass beide Amidwasserstoffe durch den Acetylrest ersetzbar sind.

Man kocht den Triacetylkörper wenigstens eine Stunde mit Essigsäureanhydrid auf freier Flamme am Rückflusskühler und giesst in Wasser. Nach Verseifung des überschüssigen Anhydrids erhält man eine weisse, unlösliche Krystallmasse. Durch Fällen der heissen alkoholischen Lösung mit Wasser erhält man derbe, farblose Nadeln. Aus Essigäther krystallisiert der Körper beim Verdunsten in grossen farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 135 °.

Der Tetracetylkörper unterscheidet sich vom Triacetylprodukt hauptsächlich durch seinen um ca. 50° niedrigeren Schmelzpunkt und durch seine grosse Löslichkeit in Essigäther.

Analysen:

Berechnet für:	Gefunden:	
C_{18} H_{17} NO_7 = 343	I.	II.
C. = 62,97 %	62,73	—
H. = 4,96 %	5,28	—
N. = 4,08 %	—	4,29
O. = 27,99 %		

Es ergab:

I. 0,2479 gr. Substanz 0,5703 gr. Kohlensäure und 0,1179 gr. Wasser.

II. 0,3510 gr. Substanz 13,2 ccm. Stickstoff bei 19° und 744 mm. Druck.

Der Fall, dass zwei Acetylgruppen in eine Amidogruppe eintreten, steht keineswegs vereinzelt da, dürfte aber selten vorkommen. In das Acetanilid lässt sich, allerdings auf Umwegen, ebenfalls eine zweite Acetylgruppe einführen.

Oxy β Naphtochinon.

Schon A. Clausius [1]) stellte das Oxy β Naphtochinon dar, konnte aber dasselbe nicht krystallisiert erhalten. Es gelingt dies nicht allzuschwer, wenn man folgendermassen verfährt. Das vollständig reine, salzsaure Amidodioxynaphtalin (s. O.) wird in stark verdünnter, zugleich aber sehr saurer,

[1]) B. B. 23. 530.

eiskalter Lösung tropfenweise unter Umschwenken mit Eisenchlorid versetzt. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot und nach wenigen Augenblicken fallen kleine, braune, zu Drusen verwachsene Nadeln aus. Nach 1/4 Stunde saugt man ab, wäscht aus und trocknet an der Luft.

Das Oxychinon löst sich leicht in Alkohol, schwierig in Essigäther und Xylol und ist unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen verschmiert es sehr leicht. Seine Salze sind schön blau gefärbt, aber leicht zersetzlich, besonders mit überschüssigem Alkali.

Mit salzsaurem Hydroxylamin bildet sich das schon oben beschriebene β Naphtoldioxim.

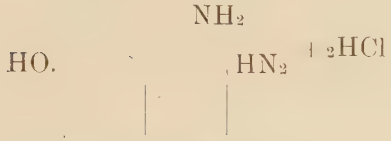
Mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht leicht in der Kälte das Trioxynaphtalin von der Stellung 1:2:7. Dieses lässt sich mit Äther ausschütteln, oxydiert sich aber rasch an der Luft zu einem grünen Farbstoff. Es bildet mit salpetriger Säure einen roten unlöslichen Nitrosokörper.

Das Oxy β Naphtochinon schmilzt bei 194°.

Acetyloxy β Naphtochinon.

Entsteht leicht durch Aufkochen des Oxy β Naphtochinons mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Beim Verdunsten aus Essigäther erhält man den Körper als schwarzes, krystallinisches Pulver. Dasselbe löst sich leicht in Eisessig, Essigäther und Toluol mit schwarzvioletter Farbe, ist aber ganz unlöslich in Wasser und Ligroïn. Das Acetylprodukt schmilzt schon in kochendem Alkohol und wird durch Alkalien leicht beim Erwärmen verseift.

Diamido β Naphtol.



Durch sehr vorsichtige Reduktion kann das β Naphtoldioxim in das entsprechende Diamidoprodukt verwandelt werden.

Man löst das Dioxim in Alkohol und trägt langsam in die aus Zinnchlorür, Zinn und verdünnter Salzsäure bestehende Reduktionsflüssigkeit ein. Letztere darf nur lauwarm sein und muss nach jeder Portion bis zur totalen Entfärbung geschüttelt werden, sonst wird die Flüssigkeit leicht schwarz, und die Reduktion verschmiert.

Am Ende der Operation erwärmt man eine Stunde auf dem Wasserbad und übersättigt nach dem Filtrieren mit konzentrierter Salzsäure. Das salzsaure Salz fällt bald in kleinen, wetzsteinförmigen, oft verwachsenen Krystallen aus. Durch wiederholtes Kochen mit Tierkohle und Ausfällen mit Salzsäure kann ein vollständig weisses Produkt erhalten werden. Beim Trocknen findet jedoch stets etwas Oxydation unter Violettfärbung statt.

Das Diamido β Naphtol zeigt als o-Diamin die bekannte Azinbildung, z. B. mit Krokonsäure. Salpetrige Säure bildet kein Azimid, sondern wirkt sofort oxydierend. Ebenso oxydiert Platinchlorid unter intermediärer Bildung eines grünen Farbstoffes. Mit Alkalien findet Braunfärbung statt.

Analysen:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}\ H_5\ (NH_2)_2\ OH + 2\ HCl = 247$	I.
N. = 11,33 %	11,53 %
Cl. = 28,74 %	28,13 %

Es ergab:

I. 0,2733 gr. Substanz 0,3108 gr. Chlorsilber

II. 0,2572 gr. Substanz 25,4 ccm. Stickstoff bei 11° und 735 mm. Druck.

Triacetyldiamido β Naphtol.

Das salzsaure Diamido β Naphtol wird mit wasserfreiem Natriumacetat fein zerrieben und in die sechsfache Menge Essigsäure Anhydrid eingetragen. Unter starker Erwärmung erstarrt die ganze Masse nach wenigen Augenblicken zu einem weissen Krystallbrei. Man erwärmt noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, giesst in Wasser und verseift das überschüssige Anhydrid. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle, erhält man den Acetylkörper in langen, weissen, stark verfilzten Nadeln, welche getrocknet eine äusserst voluminöse Masse darstellen, vom Schmelzpunkt 244° — 245°.

Alkohol und Essigäther lösen den Körper in der Wärme sehr leicht, sehr schwer dagegen in der Kälte.

Kocht man das Triacetylprodukt eine Stunde lang auf freier Flamme mit Essigsäure-Anhydrid, so entsteht ein in Wasser leicht lösliches Produkt, welches auch nach dem Übersättigen mit Soda nur unvollständig ausfällt.

Durch Eintragen in verdünnte Schwefelsäure (Wasser und Säure gleiche Volumina) wird der Triacetylkörper partiell verseift und es bildet sich zugleich eine Äthenylbase. Das Verseifungsprodukt fällt mit Wasser sofort aus, löst sich leicht in kalter Natronlauge, enthält also eine freie Hydroxylgruppe, und stellt aus Alkohol umkrystallisiert derbe, farblose Nadeln dar, welche bei 255° schmelzen.

Analysen:

Berechnet für:	Gefunden
C_{16} H_{16} N_2 O_4 = 300	I.
N. = 9,33 %	9,91 %

Es ergab:

0,1970 gr. Substanz 16,8 ccm. Stickstoff bei 13° und 738 mm. Druck.

Oxydationsversuche des β Naphtoldioxims.

Es hat schon Illinski [1]) durch Oxydation mit Ferrocyankali in alkalischer Lösung aus dem β Naphtochinondioxim das Dinitrosonaphtalin erhalten. Auch giebt genannter Forscher an, dass durch verdünnte Salpetersäure der gleiche Körper entstehe. Nach Analogie wurde versucht, aus dem β Naphtoldioxim das Dinitroso β Naphtol zu erhalten. Jedoch bis jetzt ohne Erfolg. Statt des erwarteten Dinitrosoproduktes entstund immer das Anhydrid des Dioxims (Furazan). Und dieses erwies sich resistent gegen alle Oxydationsmittel.

Ferricyankali in verdünnter Sodalösung, unterchlorigsaures Natron, und selbst Eisenchlorid in heisser Lösung spalteten einfach Wasser ab.

In verdünnter Salpetersäure dagegen bildete sich stets beim Kochen der Trinitrokörper.

[1]) B. B. 19. 349.

II.

Über die Einwirkung von Untersalpetersäure auf die β Naphtolsulfosäure

2 : 6

Aus der Schæffer'schen β Naphtolsulfosäure [1]), welche nachfolgende Konstitution besitzt:

entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure eine leicht lösliche Nitrosonaphtolsulfosäure [2]). Dieselbe bildet in Form ihres Eisensalzes den unter dem Namen Naphtolgrün (Cassella) [3]) bekannten grünen Beizen-Farbstoff. Ihr Reduktionsprodukt, die Amidonaphtolsulfosäure 1 : 2 : 6 dient zur Herstellung von Eiconogen, einem photographischen Entwickler.

Die Nitrosogruppe tritt auch hier, wie bei allen β Naphtolen, in o-Stellung zum Hydroxyl. — Zur Darstellung der Nitrosokörper löst man im allgemeinen das Naphtol mit der molekularen Menge Natriumnitrit in Alkali auf und giesst das Gemisch in verdünnte Säure. Fügt man in unserm Falle zu der angesäuerten Lösung der Sulfosäure das Nitrit etwas rasch hinzu, sodass stellenweise rote Dämpfe entweichen, so scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit meist eine schön rot gefärbte Substanz in mikroskopisch kleinen, unlöslichen Krystallen aus, welche im auffallenden Licht einen

[1]) B. B. 9·592. A 152, 296.
[2]) B. B. 13, 1994.
[3]) B. P. 28065 Friedländer pag. 335. B. B. 18, 46. B. B. 24, 3741.

goldigen Reflex zeigen. Auch beim Einleiten von salpetriger Säure in die mit Salpetersäure versetzte Lösung der Schæfferschen Säure entsteht oft diese Substanz. Mündlichen Mitteilungen zufolge ist dieses eigentümliche Nebenprodukt bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Schæffer'sche β Naphtolsulfosäure bereits früher von H. Caro, G. Schultz und wohl noch von verschiedenen anderen Fachgenossen beobachtet, aber nie untersucht worden. Die Natur des Körpers ist allerdings auch derart, dass die Untersuchung mit aussergewöhnlichen Schwierigkeiten verbunden ist. Nach obigem Verfahren entsteht der Körper nur spurenweise und es musste zunächst versucht werden, für die Gewinnung eine ergiebigere Methode ausfindig zu machen.

Sehr schön lässt sich die Bildung der Substanz nach folgendem Verfahren zeigen:

Man füllt einen grossen Kolben mit Untersalpetersäure-Dämpfen und giesst in denselben einige Kubikcentimeter einer Lösung der Schæffer'schen Naphtolsulfosäure in verdünnter Schwefelsäure. Beim Umschütteln überziehen sich die Wände des Kolbens mit Krystallblättchen, welche im durchfallenden Licht prachtvoll eosinrot, im auffallenden stark goldglänzend erscheinen.

So elegant diese Methode die Bildung des Körpers auch zeigt, so ungeeignet ist sie zur Herstellung grösserer Mengen. Die rote Substanz entsteht überhaupt immer als Nebenprodukt, und die Ausbeute war im besten Fall 15 % des Ausgangsmaterials.

Schliesslich wurde folgendes Verfahren eingeschlagen:

Das mehrfach umkrystallisierte Natriumsalz der Schæfferschen Säure wird mit etwas Wasser, unter Zusatz von gewöhnlicher Salpetersäure (1,3), zu einem dünnen Brei angerührt und in eine nicht zu starke Kältemischung gebracht. Mit Hülfe der Turbine wird dafür gesorgt, dass die ganze Masse immer tüchtig durchgearbeitet wird. Die Temperatur soll nicht über Null steigen, aber auch nicht erheblich darunter sinken. Aus einem Tropftrichter lässt man nun lang-

sam rauchende, mit salpetriger Säure gesättigte Salpetersäure zutropfen. Nach den ersten Tropfen schon entsteht eine purpurrote Farbe und es scheiden sich langsam hellrote, goldglänzende Kryställchen aus, welche die Flüssigkeit zuletzt ganz erfüllen. Man fährt mit dem Eintropfen so lange fort, bis die Schæffer'sche Säure vollständig in Lösung gegangen ist, was man durch Herausnehmen mit einem Glasspatel leicht konstatieren kann. Für 50 gr. Substanz dauert die Operation etwa 2—3 Stunden.

Es wurde auch die freie Sulfosäure (aus dem Bleisalz abgeschieden) direkt mit verdünnter Salpetersäure vom Spez. Gew. 1,3 zu einem Brei angerührt, gekühlt und auf die gleiche Weise mit Salpetersäure behandelt. Die farblosen Krystalle verschwinden bald und an ihrer Stelle erscheinen die roten Blättchen, welche oft die Flüssigkeit wieder zu einem Brei erstarren machen. Bei der Darstellung aus dem Natriumsalz ist es sehr schwierig, ein völlig aschenfreies Produkt zu erhalten. Die Methode ist aber bedeutend praktischer.

Nachdem die Einwirkung der Salpetersäure vollzogen ist, — dieselbe schadet selbst in grossem Überschuss dem Produkt nicht, — verdünnt man mit dem doppelten Volum Wasser und filtriert durch ein dichtes Filter, weil im Anfang die Krystalle, ähnlich dem Baryumsulfat, immer durch die Filter dringen. Das Filtrat ist zuerst dunkelrot gefärbt. Nachdem alle Flüssigkeit entfernt ist, wird der rote Niederschlag in einem Becherglas gesammelt, mit sehr verdünnter Salpetersäure angerührt, nochmals abfiltriert und so lange mit verdünnter Säure ausgewaschen, bis das Waschwasser hellrot gefärbt abläuft.

Die rote Krystallmasse wird dann sofort auf einem glatten Tonteller, vor Staub geschützt, an der Luft getrocknet. Beim Trocknen auf dem Filter verklebt die Masse so sehr mit dem Papier, dass man sie später nicht mehr trennen kann. Schliesslich erhält man eine cantharidengrüne, metallglänzende, spröde Masse, welche fein zerrieben ein rotes krystallinisches, schweres Pulver darstellt.

Alle Versuche den Körper weiter zu reinigen, scheiterten an der Zersetzlichkeit desselben. In saurem Wasser und Alkohol ist er nur spurenweise löslich, in den übrigen Lösungsmitteln ganz unlöslich. Das angesäuerte Wasser wird hellrot gefärbt, und zeigt im durchfallenden Licht eine prächtige blaue Fluorescenz. In ganz schwachen Alkalien löst er sich mit gelber Farbe, konzentrierte dagegen bewirken sofort eine grüne Lösung. Beim Reagensglasversuch ist es wohl möglich, durch sofortiges Übersättigen mit Salpetersäure das Ausgangsmaterial wieder auszufällen, aber wenige Augenblicke in starken Alkalien genügen zur vollständigen Zersetzung, und es entsteht dann beim Ansäuern nur eine dunkelviolette Färbung, ohne jegliche Ausscheidung von Krystallen. Gegen Oxydationsmittel ist der rote Körper sehr beständig, er verändert sich auch mit verdünnten Säuren weder beim Kochen noch beim Stehen an der Luft. Angeschlemmt jedoch mit reinem Wasser, tritt an der Luft im offenen Gefäss nach einiger Zeit Lösung der roten Krystalle ein, die Flüssigkeit färbt sich nach und nach dunkelponceau; auf Zusatz von conc. Salzsäure schlägt die Farbe in violett um und es fallen bei genügender Konzentration dunkel bronzefarbige Krystalle aus, welche grosse Ähnlichkeit mit dem Oxydationsprodukt aus dem Leukokörper haben (s. u.).

Die rote Substanz lässt sich ohne sichtliche Veränderung bei 100° trocknen, verliert dann aber bei 145° noch erheblich an Gewicht. Es wurde der bei 100° und der bei 145° getrocknete Körper analysiert und die Analysen beweisen, dass hier nur Wasser entwichen ist.

Die getrocknete Substanz ist sehr hygroscopisch und verbrennt ausserordentlich schwierig. Bei den meisten der untenstehenden Analysen war ein kleiner Aschengehalt der Substanz in Abzug gebracht worden.

Diese Analysen führten zu der interessanten Thatsache, dass hier auf 2 Molekel Naphtolsulfosäure ein Stickstoffatom eingetreten war. Dies führte zu der Formel $C_{20}\ H_{13}\ NS_2\ O_8$ für die wasserfreie Substanz, während die wasserhaltige 1 Mol. Wasser mehr enthält.

Analysen:

des roten Körpers bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Prozente gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C =	49,49.	50,08.	50,02.	50,21.	50,00.	—	—
H =	3,37.	3,75.	3,21.	3,06.	3,16.	—	—
N =	—	—	—	—	3,17.	—	—
S =	—	—	—	—	13,11.	12,87.	—
O =	—	—	—	—	—	—	30,56.

Es ergab:

I. 0,2658 gr Subst. 0,4824 gr Kohlens. u. 0,0809 gr Wasser.
II. 0,3376 gr „ 0,6200 gr „ 0,1141 gr „
III. 0,2521 gr „ 0,4625 gr „ 0,0729 gr „
IV. 0,2897 gr „ 0,5335 gr „ 0,0798 gr „
V. 0,2676 gr „ 0,4906 gr „ 0,0762 gr „
0,3365 gr „ 9,4 ccm Stickstoff bei 20° u. 738 Druck.
0,4638 gr „ 0,4426 Baryumsulfat.
VI. 0,2971 gr „ 0,2784 Baryumsulfat.

Aus diesen gefundenen Zahlen leitet sich folgendes Atomverhältniss ab:

für die wasserhaltige Substanz:

	C	H	N	S	O
%	50,00	3,16	3,17	13,11	30,56
	4,166	3,16	0,226	0,41	1,90
	20	15	1	2	9

Dies ergibt somit die Formel:

$$C_{20}\ H_{15}\ NS_2\ O_9 = 477\ M.\ G.$$

Die Wasserbestimmung bei 145° ergab folgende Gewichtsverluste:

gefunden: 3,9 %, 4,4 %, 4,0 %

Auf ein Molekulargewicht von 477 erfordert die Rechnung für:

1 Mol. Wasser einen Verlust von 3,79 %

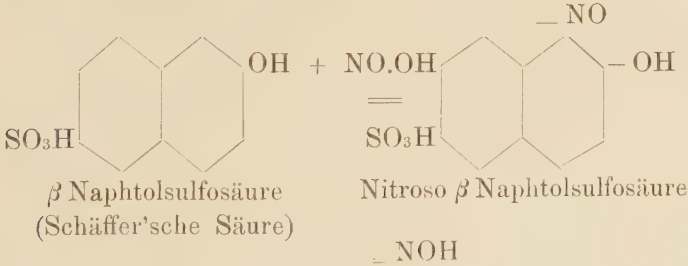
Es kann somit kein Zweifel darüber herrschen, dass der rote Körper bei 100° getrocknet noch 1 Mol. Wasser enthält. Nach Abzug von 1 Mol. Wasser ergibt sich nachfolgende Formel *für den wasserfreien roten Körper*:

$$C_{20}\ H_{13}\ NS_2\ O_8 = 459\ M.\ G.$$

Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, dass zwischen zwei Naphtalinkernen eine Kondensation stattgefunden hat, und zwar muss angenommen werden, dass das eingetretene Stickstoffatom das Bindeglied geworden ist. Von den 8 vorhandenen Sauerstoffatomen gehören 6 den zwei Sulfogruppen an, die übrigen zwei stammen von der Hydroxylgruppe in jedem Kern. Die Bildung der roten Substanz können wir uns etwa folgendermassen erklären.

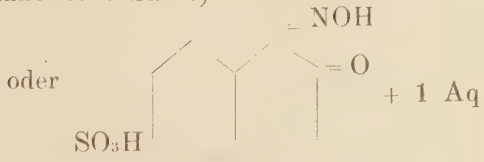
Durch die grosse Menge salpetriger Säure in der Salpetersäure bildet sich sofort in ziemlicher Quantität der Nitrosokörper der β Naphtolsulfosäure. Diesen können wir, wie alle Nitrosophenole, als Chinonoximsulfosäure auffassen. Letztere kondensiert sich nun unter dem Einfluss der Untersalpetersäure mit 1 Mol. β Naphtolsulfosäure unter Austritt von Wasser zu der roten Substanz, welche analysiert worden war.

Unsere Auseinandersetzungen lassen sich durch folgende Formeln ausdrücken :

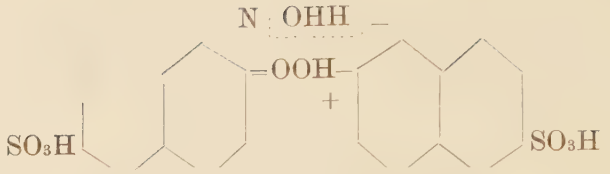


β Naphtolsulfosäure (Schäffer'sche Säure)

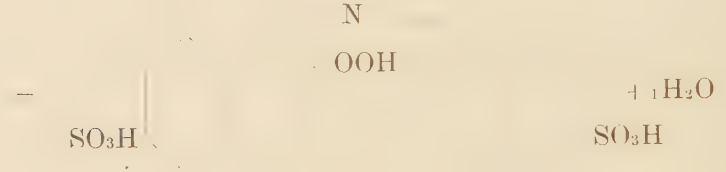
Nitroso β Naphtolsulfosäure



Chinonoximsulfosäure



Chinonoximsulfosäure Schäffer'sche Säure



roter Körper.

Wie weiter unten dargelegt wird, so scheint sowohl die Eigenschaft der Substanz, als auch die Kenntniss analoger Körper für die hier aufgestellte Konstitution zu sprechen.

Die folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Werte:

Substanz bei 100° getrocknet, wasserhaltig.
Berechnet für $C_{20}H_{13}NS_2O_8 + H_2O = 477$.

Berechnet:	Gefunden:					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C. = 50,31 %	49,49.	50,08.	50,02.	50,21.	50,00.	—
H. = 3,14 %	3,37.	3,75.	3,21.	3,06.	3,16.	—
N. = 2,93 %	–	—	–	–	3,17.	—
S. = 13,41 %	—	—	—	12,87.	13,11.	—
O. = 30,19 %	—	—	—	--	—	30,56.

Wasser berechnet für $1H_2O$ = 3,79 %
gefunden 3,9. 4,4. 4,0 %

Die wasserfreie bei 145° getrocknete Substanz ergab folgendes:

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{20}H_{13}NS_2O_8 = 459$	I.	II.
C. = 52,29 %	51,87	—
H. = 2,83 %	2,88	—
N. = 3,05 %	—	—
S. = 13,94 %	—	13,50
O. = 27,28 %	—	—

Es ergab:

I. 0,2306 gr. Substanz 0,4386 gr. Kohlensäure und 0,0597 Wasser.

II. 0,4398 gr. Substanz 0,4325 Baryumsulfat.

Reduktionsprodukt.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird der rote Körper in der Kälte schon glatt reduziert. Man erwärmt die Flüssigkeit nach der Reduktion noch einige Zeit auf dem Wasserbad, filtriert und erhält eine hellgelbe, klare Lösung, aus welcher durch konzentrierte Salzsäure feine, seidenglänzende, schwach gelbe Nädelchen ausfallen. Auch beim Verdünnen der Flüssigkeit erhält man den Leukokörper als weisse, stark zinnhaltige Flocken, welche selbst nach raschem Auswaschen mit Alkohol und Äther sich bald oxydieren und wieder rot werden.

Löst man das noch feuchte Reduktionsprodukt in verdünnter Salzsäure und versetzt mit Eisenchlorid, so entsteht sofort, im durchfallenden Licht gesehen, eine prächtig blaue Farbe, und auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure scheiden sich dunkelbronzefarbige Krystalle aus, welche, wie es scheint, nicht identisch sind mit dem roten Körper, denn sie lösen sich leicht in reinem Wasser. Dagegen haben dieselben

grosse Ähnlichkeit mit dem Spaltungsprodukt des roten Körpers, welches dadurch entsteht, dass man denselben in reinem Wasser an der Luft stehen lässt.

Das Filtrat aus den bronzefarbigen Krystallen ist hellrot gefärbt. Aus Mangel an Material konnte diese interessante Substanz nicht weiter verfolgt werden.

Kondensationsprodukt mit Anilin.

Anilin und seine Homologen, Hydroxylamin und viele andere Basen reagieren auf den roten Körper unter Bildung eigentümlicher Kondensationsprodukte, von deren Untersuchung einige Aufklärung über die Konstitution der Verbindung zu erwarten war.

Bis jetzt wurde nur das Anilineinwirkungsprodukt untersucht.

Zu seiner Darstellung suspendiert man den frisch bereiteten roten Körper in ziemlich viel Wasser, setzt überschüssiges Anilin hinzu und schüttelt kräftig. In wenigen Augenblicken verschwindet das Ausgangsmaterial und an seiner Stelle bilden sich braungelbe Flocken. Man erwärmt auf dem Wasserbad bis zur klaren Lösung, filtriert rasch ab, und übersättigt mit Essigsäure.

Das Kondensationsprodukt fällt bald in gelbbraunen Flocken aus, welche aus kleinen, garben- oder fächerförmig gruppierten Nadeln bestehen. Nach 24 Stunden saugt man ab, wäscht mit Wasser und Alkohol aus und trocknet bei 100°. Dabei dunkelt die Substanz etwas nach.

Das Produkt ist schwer löslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol. Es erträgt längeres Kochen mit Wasser nicht, indem es beim Erkalten nicht mehr ausfällt. Mit etwas Essigsäure zeigt die wässerige Lösung eine schön grüne Fluorescenz, welche besonders deutlich auf Zusatz von Alkohol hervortritt. In der Kälte wirken Alkalien, Säuren und Bi-

chromat nicht auf dasselbe ein. Konzentrierte Schwefelsäure löst leicht und auf Zusatz von viel Wasser fällt das Ausgangsmaterial unverändert wieder aus. Die Substanz enthält bei 100° noch 1 Mol. Wasser, welches bei 125° vollständig entweicht. Sie verbrennt sehr schwer besonders mit Kupferoxyd.

Analysen:

Produkt bei 100° getrocknet, enthält noch 1 Mol. Wasser.

Gefunden: %

	I.	II.	III.	IV.	V.
% C. =	61,45	61,37	60,88	—	—
% H. =	4,39	4,83	4,23	—	—
% N. =	—	—	—	6,24	—
% S. =	—	—	—	10,11	—
% O. =	—	—	—	—	18,54

Es ergab:

I. 0,2492 gr. Subst. 0,5616 Kohlensäure und 0,0986 Wasser.
0,2571 „ „ 0,5786 „ „ 0,1118 „
0,2384 „ „ 0,5323 „ „ 0,0909 „
0,2158 „ „ 12 ccm. Stickstoff bei 19° und 730 mm. Druck.
0,3678 „ „ 0,2709 Baryumsulfat.

Gewichtsverlust bei 125° 3,6; 2,9 %.

Die Zahlen geben folgendes Atomverhältnis für die wasserhaltige Substanz:

	C.	H.	N.	S.	O.
%	60,88	4,23	6,24	10,11	18,54
	5,07	4,23	0,446	0,316	1,16
	32	26	3	2	7

Wasserhaltig: $C_{32}H_{26}N_3S_2O_7$ = 628 M. G. ca.
Wasserfrei: $C_{32}H_{24}N_3S_2O_6$.

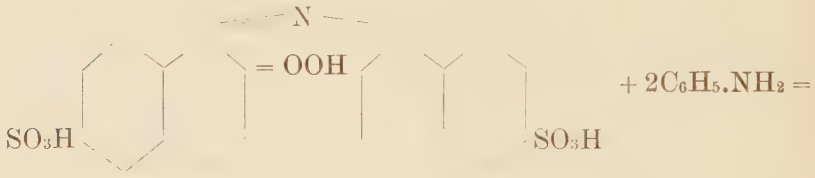
Betrachten wir nun die gefundenen Formeln für den roten Körper und dessen Kondensationsprodukt mit Anilin beide wasserfrei:

I. roter Körper $C_{20}H_{13}NS_2O_8$

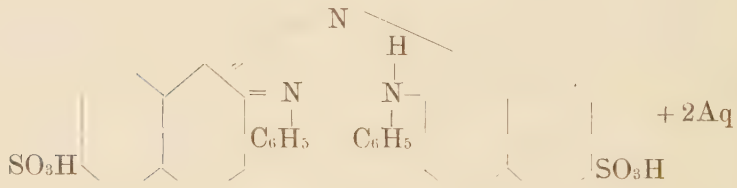
II. Kondensat. mit Anilin $C_{32}H_{24}N_3S_2O_6$,

so ergiebt sich die bemerkenswerte Thatsache, dass zwei Sauerstoffatome des roten Körpers durch Anilinreste ersetzt worden sind, die Substanz also, ausser dem in den Sulfogruppen vorhandenen keinen Sauerstoff mehr enthält.

Diese Reaktion lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:



roter Körper Anilin



Anilidokörper

Weiter unten wird die Berechtigung dieser Formel dargelegt werden.

Die Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Werte des Anilidokörpers ergiebt nun folgende Tabelle:

Berechnet für $C_{32}H_{23}N_3S_2O_6 + H_2O = 627$

wasserhaltige Substanz bei 100°.

Berechnet:	Gefunden:					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C. = 61,23 %	61,45	61,37	60,88	—	—	— %
H. = 3,99 %	4,39	4,83	4,23	—	—	—
N. = 6,69 %	—	—	—	6,24	—	—
S. = 10,20 %	—	—	—	—	10,11	—
O. = 17,89 %	—	—	—	—	—	18,54

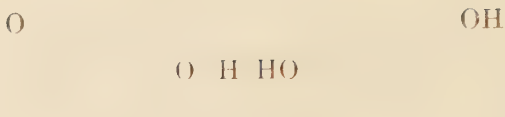
Wassergehalt berechnet für 1 H_2O = 2,8 %
gefunden: 3,6 %; 2,9 %

Für die bei 125° getrocknete wasserfreie Substanz ergab sich:

Berechnet für: $C_{32} H_{23} N_3 S_2 O_6$ = 609	Gefunden: I.	II.
C. = 63,05 %	62,78	— %
H. = 3,77 %	4,12	—
N. = 6,89 %	—	—
S. = 10,51 %	—	10,70
O. = 15,76 %	—	—

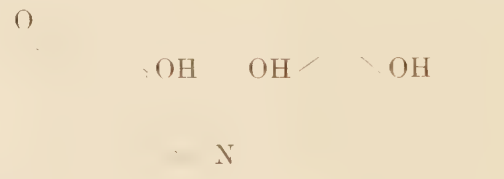
So wenig die Untersuchung dieser interessanten Körper zum Abschluss gebracht ist, berechtigen die erhaltenen Thatsachen doch schon zu einigen Schlüssen auf die Konstitution der Verbindungen. Die Bildung der roten Substanz geschieht dadurch, dass ein Stickstoffatom zwei Molekel der β Naphtolsulfosäure verkettet. Diese Bildung besitzt viel Ähnlichkeit mit derjenigen der Weselskischen Resorcinfarbstoffe, welche nach den Untersuchungen von Nietzki[1], Dietze und Mäkler in die Klasse der Oxazone gehören. Diese Farbstoffe, das Resorufin und Resazurin, entstehen, ähnlich wie unser roter Körper, bei der Behandlung einer ätherischen Resorcinlösung mit rauchender Salpetersäure, unter intermediärer Bildung von Nitrosoresorcin, welches sich mit überschüssigem Resorcin zu Resorufin kondensiert.

[1]) Nietzki org. Farbstoffe pag. 183.



Nitrosoresorcin + Resorcin

Als Zwischenprodukt bildet sich in der Kälte ein in Schwefelsäure mit blauer Farbe löslicher Körper, welcher als das entsprechende Indophenol angesehen wird[1]) und welchem folgende Konstitution zukommen müsste:



Erst durch Erhitzen entsteht daraus das in der Säure mit violetter Farbe gelöste Resorufin, indem durch nochmaligen Austritt von Wasser der Oxazonring sich schliesst.

Es gab diese Analogie Veranlassung zu Versuchen, den roten Körper aus der Schäffer'schen Säure durch Einwirkung ihrer Nitrosoverbindung zu erhalten; bis jetzt jedoch blieben diese Versuche ohne Erfolg.

Was nun die Eigenschaften der Substanz betrifft, so erinnern diese auch weniger an die Oxazone als an die Indophenole. Wenn schon bei der Bildung des Resorufins die primäre Entstehung eines Indophenols als höchst wahrscheinlich bezeichnet werden muss, so ergeben schon theoretische Betrachtungen über das β Naphtochinon, dass die Bildung eines Oxazons direkt wohl nicht möglich ist. Mit einer Indophenolartigen Konstitution stimmt auch die grosse Zersetzlichkeit und die Fähigkeit des Körpers — als Chinon — mit Anilin ein Kondensationsprodukt zu bilden.

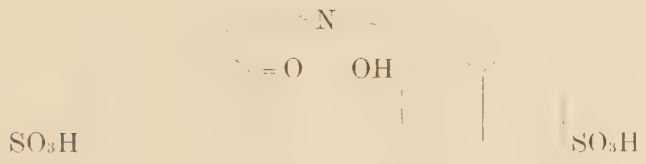
[1]) Nietzki org. Farbstoffe pag. 184.

Während das einfachste, bis jetzt noch hypothetische, Indophenol der Benzolreihe

$$O = C_6 H_4 = N - C_6 H_4 - OH$$

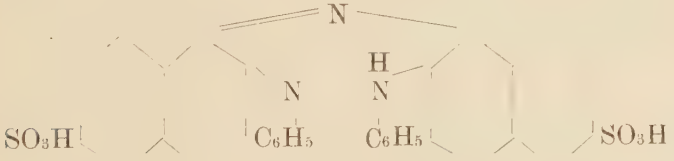
als ein Derivat des Parachinons aufzufassen ist, lassen sich vom β Naphtol nur Orthochinonderivate ableiten, und es dürfte schon diese Konstitutionsverschiedenheit die grossen Abweichungen unseres Körpers von den übrigen Indophenolen zur Genüge erklären.

Wir hätten denselben also aufzufassen als einfachstes Indophenol des β Naphtochinons und müssten ihn bezeichnen als β Naphtoindophenoldisulfosäure und ihm die schon oben angeführte Konstitution geben.



β Naphtoindophenoldisulfosäure.

Bei der Einwirkung von Anilin auf die β Naphtoindophenoldisulfosäure reagiert dieses in der Weise, wie es bei Chinonen und Oxychinonen sehr häufig vorkommt, unter Ersetzung der sauerstoffhaltigen Reste. Das Anilid müssten wir somit bezeichnen als β Naphtoindophenoldisulfosäuredianilid und ihm die auch schon oben aufgestellte Konstitution geben:



β Naphtoindophenoldisulfosäuredianilid.

Beim β Naphtol sowie bei den übrigen isomeren Mono- und Disulfosäuren konnte die Bildung ähnlicher Körper wenigstens niemals in glatter Weise konstatiert werden. Aufgabe einer weiteren Arbeit wird nun sein, das Zersetzungsprodukt des roten Körpers in reinem Wasser, das Oxydationsprodukt aus dem Leukokörper und den Leukokörper selbst näher zu untersuchen und ihre Konstitution zu beweisen.

Zusammenstellung der Resultate.

I.

1. Dioxynaphtalin 2 : 7 liefert bei der Einwirkung von salpetriger Säure Nitrosodioxynaphtalin (Oxy β Naphtochinonoxim)

$$C_{10} H_5 \cdot OH \cdot O \cdot NOH.$$

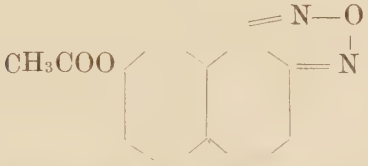
2. Nitrosodioxynaphtalin liefert mit salzsaurem Hydroxylamin βNaphtoldioxim

$$C_{10} H_5 (NOH)_2 \cdot OH \cdot$$

3. βNaphtoldioxim spaltet mit Kalilauge Wasser ab und gibt βNaphtolfurazan

4. βNaphtoldioxim spaltet mit Essigsäureanhydrid ebenfalls Wasser ab unter gleichzeitiger Acetylierung und gibt Acetyl βNaphtolfurazan

$$C_{10}H_5(C_2H_3O_2)N_2 \cdot O$$



5. β Naphtoldioxim wird in heissem Eisessig durch Salpetersäure oxydiert und zugleich nitriert zu Dinitrosotrinitro β Naphtol

$$C_{10}H_2(NO_2)_3 \cdot (NO)_2 \cdot OH$$

NO_2 NO_2

6. Letzteres liefert mit Kalicarbonat ein schwer lösliches, explosives Kalisalz

$$C_{10}H_2(NO_2)_3(NO)_2OK$$

7. Das Silbersalz liefert mit Jodäthyl den Äthyläther des Trinitrodinitroso β Naphtols

$$C_{10}H_2(NO_2)_3(NO)_2 \quad O \cdot C_2H_5$$

8. Das β Naphtoldioxim liefert in der Kälte mit Salpetersäure Dinitrodinitroso β Naphtol.

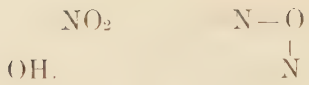
$$C_{10}H_3(NO_2)_2 \cdot (NO)_2 \cdot OH$$

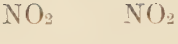
9. Letzteres liefert ein in überschüssigem Kalicarbonat schwer lösliches Kalisalz:

$$C_{10}H_3(NO_2)_2(NO)_2OK + H_2O\cdot$$

10. Das Acetyl$_1\beta$Naphtolfurazan gibt mit rauchender Salpetersäure in der Wärme Trinitro β Naphtolfurazan:

$$C_{10}H_2(NO_2)_3N_2O \cdot OH$$





11. Dasselbe liefert ein schwer lösliches Baryumsalz.
$$(C_{10}\,H_2\,(NO_2)_3\,N_2O\cdot O)_2\,Ba.$$
12. Das Nitrosodioxynaphtalin gibt durch Reduktion Amidodioxynaphtalin:
$$C_{10}\,H_5\,(OH)_2\,NH_2\cdot HCl.$$

13. Dasselbe liefert mit Essigsäureanhydrid Triacetylamidodioxynaphtalin:
$$C_{10}\,H_5\,(C_2\,H_3\,O_2)_2\,NH\cdot C_2\,H_3\,O$$
14. Aus letzterem entsteht durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid Tetracetylamidodioxynaphtalin:
$$C_{10}\,H_5\,(C_2\,H_3\,O_2)_2\,N(C_2\,H_3\,O)_2$$
15. Das salzsaure Amidodioxynaphtalin liefert durch Oxydation mit Eisenchlorid Oxy β Naphtochinon:

a) Letzteres geht durch Reduktion in das Trioxynaphtalin 1 : 2 : 7 über

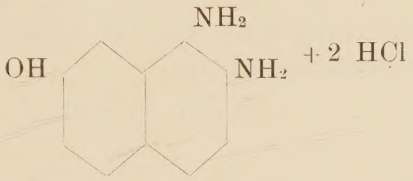
16. Das Oxy β Naphtochinon acetyliert sich mit Essigsäureanhydrid

Acetyloxy β Naphtochinon

$C_{10} H_5 O_2 (C_2 H_3 O_2)$

17. Das β Naphtoldioxim geht durch Reduktion über in Diamido β Naphtol

$C_{10} H_5 (NH_2)_2 \cdot OH + {}_2HCl$



18. Letzteres liefert mit Essigsäureanhydrid Triacetyldiamido β Naphtol

$C_{10} H_5 (NHC_2 H_3O)_2 \cdot C_2 H_3 O_2$

a) Dasselbe bildet mit verdünnter Schwefelsäure eine Äthenylbase und spaltet den Acetylrest an der Hydroxylgruppe ab.

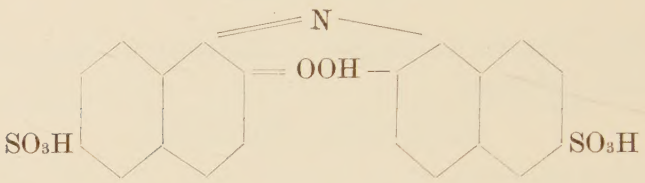
II.

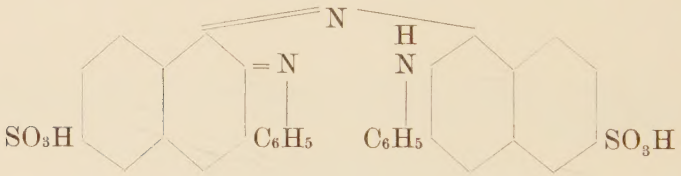
19. Die Schäffer'sche β Naphtolsulfosäure 2 : 6 liefert mit salpetriger Säure eine Nitrosonaphtolsulfosäure

$C_{10} H_5 \cdot O \cdot NOH \cdot SO_3H$

20. Bei dieser Reaktion entsteht als Nebenprodukt β Naphtoindophenoldisulfosäure:

$C_{20}\ H_{13}\ NS_2\ O_8$



21. Letztere kondensiert sich mit Anilin zu β Naphtoindophenoldisulfosäuredianilid.

$C_{32}\ H_{24}\ N_3\ S_2\ O_6$